

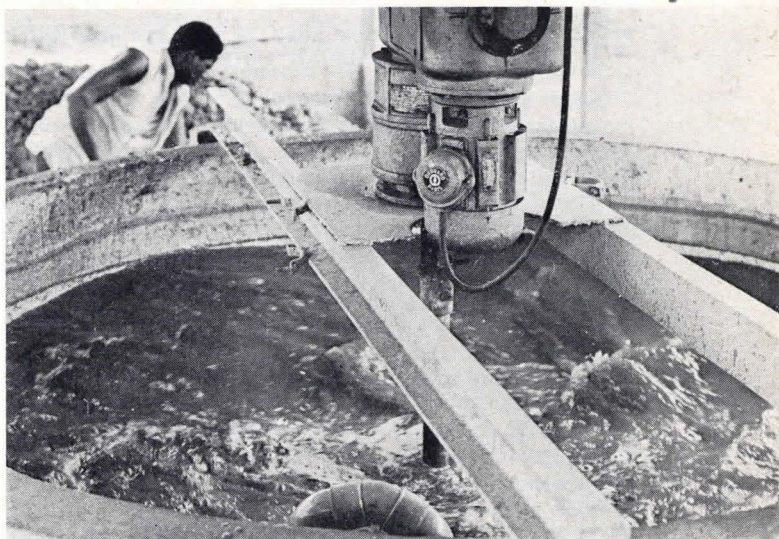
# MÉLANGE-MAÎTRE CAOUTCHOUC NATUREL-ARGILE

## PRÉPARÉ AU STADE LATEX \*

Gérard LOYEN et Michel JORET

*Institut de Recherches*

*sur le Caoutchouc en Afrique*



Mise en suspension de l'argile dans l'eau.

L'incorporation dans le latex de charges renforçantes, ajoutées habituellement au caoutchouc sur malaxeur ou en mélangeur, est une opération séduisante, car elle permet, lors de la mise en œuvre, des gains de temps et d'énergie appréciables et des conditions de travail améliorées. En ce qui concerne le caoutchouc naturel, seules des charges fabriquées ou extraites à proximité des plantations peuvent bénéficier des mêmes avantages que le noir de carbone vis-à-vis des caoutchoucs synthétiques. Le procédé de préparation de mélanges-maîtres à l'argile par incorporation au latex de fines de défloculation, mis au point à l'Institut Français du Caoutchouc (I.F.C.) et à l'Institut de Recherches sur le Caoutchouc au Viet-Nam (I.R.C.V.), a été repris en Côte d'Ivoire. L'étude a montré la possibilité d'utiliser des argiles locales pour fabriquer des mélanges-maîtres présentant d'excellentes caractéristiques de mise en œuvre et technologiques ; elle a conduit en même temps à améliorer les conditions d'obtention des fines et à résoudre des problèmes de coagulation, posés par certaines argiles ; elle a en outre permis de déterminer les modes d'usinage les plus adaptés. En revanche, de nombreuses tentatives d'amélioration de la résistance au déchirement n'ont pas abouti.

\*

Il semblerait, d'après les quelques études réalisées sur le noir de carbone dans les latex de caoutchoucs synthétiques (1) et sur les fines d'argile dans des latex de caoutchouc naturel (2), que la taille des particules et leur état

\* L'IRCA remercie le Gouvernement de Côte d'Ivoire de lui permettre de publier les résultats de cette étude, financée par son Ministère du Plan, sous l'autorité de la Direction des Etudes de Développement et du bureau de Développement Industriel.

de surface (en relation avec le pH de leur suspension et donc la stabilité des particules) sont les deux principaux facteurs susceptibles d'influencer le renforcement, dans le cas de l'incorporation de fines particules au sein du latex.

Deux grands types de produits renforçants ont été envisagés pour la préparation de mélanges-maîtres à partir de latex de caoutchouc naturel : charges organiques et charges minérales.

Le premier groupe fait intervenir des macromolécules : protéines, cellulose, lignine, amidon, extraites de sous-produits agricoles ou industriels non utilisables par ailleurs ; le second groupe comprend essentiellement les noirs de carbone, les silices, les argiles et kaolins et éventuellement le carbonate de calcium.

Des résultats fort intéressants ont déjà été obtenus à l'IFC, à l'IRCA et à l'IRCV (3 à 13) et aussi aux Etats-Unis (14 à 17) avec ces matériaux, mais tous les problèmes ne sont pas encore résolus et les travaux se poursuivent avec certains d'entre eux.

En ce qui concerne l'incorporation de noir de carbone au latex naturel (18 à 21), les problèmes d'oxydation du caoutchouc au contact des particules de noir et la nécessité d'importer la charge dans les pays d'hévéaculture ont empêché le développement du procédé ; il semble cependant qu'en raison, d'une part, de l'apparition de nouveaux modes de préparation de mélanges-maîtres, par utilisation de courant d'air supersonique, et d'autre part de projets d'implantation d'unités de fabrication de noir dans des zones hévéicoles, ce procédé suscite un regain d'intérêt.

En ce qui concerne l'argile, la sélection des particules fines étant indispensable, il est nécessaire de séparer par décantation une fraction de fines restant en suspension dans l'eau après défloculation, c'est-à-dire après mise en suspension colloïdale de la terre argileuse. La mise au point de cette sélection fut réalisée à l'IFC et appliquée à l'IRCV sur des argiles rouges, avec addition de la dispersion d'argile au latex et coagulation du mélange (22 à 27). L'existence d'argiles en Côte d'Ivoire, pays d'hévéaculture, a conduit à y considérer la possibilité de production de mélanges-maîtres. Il a été établi, dans un premier temps, que les gisements étaient susceptibles, en qualité et en quantité, de fournir l'argile adéquate. Les caractéristiques obtenues sont absolument identiques pour







au Viet-Nam (23), que la cohésion des coagulums caoutchouc-argile pouvait être obtenue dans certains cas en ajoutant du savon dans le mélange. Des essais soit avec ajout d'oléates de potassium préalablement à la coagulation à l'acide, soit avec coagulation par savon cationique, n'ont cependant pas apporté d'amélioration à la consistance du coagulum.

La cohésion d'un cofloculat de caoutchouc et de charge dépend du rapport des dimensions des particules et surtout du rapport des surfaces spécifiques. Réduire la surface spécifique des particules d'argile amène à réaliser des décantations courtes pour aboutir à des particules plus grosses. On constate, toutefois que, l'amélioration obtenue à la coagulation avec ces suspensions est minime; la surface spécifique n'est donc pas le seul élément entrant en jeu.

De l'alginate, colloïde hydrophile extrait d'algues marines et utilisé comme épaississant dans les industries textiles et alimentaires, en particulier, a été introduit dans le latex sous forme de solution à 1 % dans l'eau. Après addition de la suspension de fines, la **cofloculation de l'argile et du caoutchouc a été facilement obtenue, avec des latex contenant respectivement 0,4, 0,2, et 0,1 % en poids d'alginate par rapport au caoutchouc sec.** Le coagulum s'usine très facilement, sans perte de caoutchouc ni d'argile. Le latex de 0,1 % est la valeur minimale d'efficacité du produit. Ni les caractéristiques physiques du mélange-maître cru, ni les propriétés mécaniques des vulcanisats, avant et après vieillissement, ne sont altérées.

#### AMELIORATION DE LA RESISTANCE AU DECHIREMENT

Les argiles de Côte d'Ivoire, rouges et blanches, confèrent aux mélanges vulcanisés une résistance au déchirement plus faible que celle qui était obtenue avec les argiles rouges du Viet-Nam et la valeur de cette caractéristique est donc nettement inférieure à celle atteinte par emploi des charges renforçantes usuelles, noir ou silice : 50 à 60 kg/cm<sup>2</sup> au lieu de 100 à 120 kg/cm<sup>2</sup>, sur éprouvettes ASTM-C.

Deux méthodes viennent à l'esprit pour tenter d'améliorer cette caractéristique : essayer d'intervenir sur la taille et l'état des particules d'argile; ou agir sur le renforcement du latex par des produits d'addition.

Plusieurs moyens, précédemment indiqués, ont été mis en œuvre pour ne retenir que les très fines particules d'argile. Un tamisage sur mailles de 44 microns a mis en évidence que les résidus sont constitués exclusivement de débris végétaux et ne contiennent pas de grains de quartz, de basalte ou de mica. La suspension tamisée, laissée à nouveau à décanter, n'a pas conduit à une amélioration de la résistance au déchirement, pas plus que des suspensions très longuement décantées, en 200 h pour 10 cm de chute, ce qui correspond à une dimension maximale de particule de 0,2 micron. Des suspensions très diluées, retraitées à l'aide de défloculants réversibles, ou centrifugées sous une accélération de 2 500 g, n'ont pas été plus satisfaisantes. D'après les résultats de ces différents essais, il semble que la cause de cette faiblesse de la résistance au déchirement ne soit pas la présence de grosses particules dans la suspension ou de grains provoquant des amorces rupture, ni ne soit liée à la concentration de la suspension en fines.

La méthode de préparation des mélanges-maîtres latex-argile consiste à cofloculer une suspension d'argile avec du latex par addition d'acide. La floculation est obtenue en abaissant le pH aux environs de 4,5. Or, pour que la terre soit défloculée, il faut que le pH soit alcalin; dès que celui-ci devient inférieur à 6,5 les particules d'argile sont en effet refloculées. On peut donc penser que, si l'on coagule le mélange-maître par abaissement de pH, il se produit une refloculation plus ou moins complète des particules d'ar-

gile, et il y a donc de fortes chances pour qu'au sein du mélange-maître floculé à pH acide on trouve des agrégats que l'on n'avait pas dans la dispersion de fines de départ. Divers modes de coagulation en milieu non acide ont été essayés. On constate que toutes les caractéristiques, y compris la résistance au déchirement, sont semblables à celles relevées avec le mélange témoin coagulé de façon classique à l'acide formique. Le niveau de résistance au déchirement semble donc bien dû à la nature même de l'argile, à son état de surface, aux corps adsorbés.

Lors d'essais avec des argiles rouges du Viet-Nam il était apparu également que les résistances à la rupture et au déchirement des vulcanisats étaient améliorées lorsqu'on incorporait au mélange latex-fines des savons jusqu'à 2 % par rapport au caoutchouc (23); cet effet n'a pas été retrouvé avec les argiles de Côte d'Ivoire.

Par ailleurs, les produits suivants ont été ajoutés au latex avant mélange avec la suspension de fines : caséine sous forme de caséinate d'ammonium, résine styrène-butadiène à 85 % de styrène, résines urée-formaldéhyde et aniline-formaldéhyde, formées au sein du latex, diverses silices fines, sous forme d'une suspension aqueuse. De légères variations du module à 300 %, de la résistance et de l'allongement à la rupture ont été notées avec ces diverses additions, mais aucun de ces ingrédients n'a amené d'amélioration de la résistance au déchirement.

Il n'apparaît donc pas possible d'augmenter cette caractéristique par des moyens pratiquement utilisables et peu coûteux.

#### ETUDE DU MODE DE PROTECTION

Les argiles utilisées contiennent des quantités importantes de fer, de manganèse (jusqu'à 2 000 ppm) et de cuivre (jusqu'à 400 ppm), qui peuvent se trouver sous des formes nocives au caoutchouc, catalysant les réactions d'oxydation. Une protection est donc nécessaire. Les protecteurs du type paraphénylènediamine se sont avérés les plus efficaces. Cependant, d'une part, ils sont chers et, d'autre part, ils sont tachants et parfois même colorants, ce qui est particulièrement gênant avec les argiles claires.

Nous avons utilisé comme critère d'efficacité l'indice de rétention de plasticité (PRI), qui caractérise la résistance à l'oxydation thermique du caoutchouc cru (rapport des plasticités Wallace après et avant passage 30 mn à 140 °C). Le PRI est de 90 à 99, donc excellent, avec 1 % de 4010 NA (Bayer) de la classe des paraphénylènediamines, alors qu'il n'atteint que 40 à 50 sans agent protecteur. Un taux de 0,75 partie s'avère suffisant, mais l'efficacité décroît

TABLEAU II  
PROTECTION DU MELANGE-MAITRE D'ARGILE BLANCHE  
CONTRE LES EFFETS DES OLIGOELEMENTS

	ppc sec	Plasticité Wallace Po	PRI
Témoin non protégé .....		94	47
4010 NA (Bayer) .....	0,75	99	95
PBN (Bayer) .....	0,75	95	88
Ioncl (Shell) .....	0,75	90	59
Nonox WSP (ICI) .....	0,75	89	59
MTBZ (Rhône-Poulenc) .....	0,75	85	68
EDTA 2 Na (Riedel de Haën).	0,75	96	63



au-dessous de ce pourcentage. La PBN, bien qu'un peu moins efficace, offre l'avantage d'être environ 40 % moins chère. Les composés phénoliques utilisés n'apportent qu'une médiocre protection. Celle du désactivateur MTBZ est à peine supérieure. Sans doute est-il possible d'envisager des associations afin d'obtenir une protection correcte avec un faible effet tachant et à un prix moins élevé que celui du 4010 NA.

#### MISE AU POINT DE L'USINAGE SOUS FORME DE GRANULES

L'usinage des mélanges-mâtres en Extrême-Orient se faisait sous forme de crêpe et se terminait par un séchage de deux ou trois jours à température faible. Le traitement moderne du caoutchouc naturel s'effectue sous forme de granulés, séchés en quelques heures à des températures comprises entre 100 et 135°C, et compactés en petites balles de 33 — 34 kg ; c'est donc ce type d'usinage qui a été étudié. Les coagulum de mélange-maitre demandent simplement à être pressés avant leur introduction dans l'appareil de granulation : granulateur à couteaux type Coste-Chevalerey, granulateur à lames type rotary-cutter, pelletiseur. Le broyeur à marteaux, même affûtés, ne convient pas parce qu'il fait éclater le coagulum et ne donne pas de granulés bien formés et réguliers.

Le séchage s'effectue très aisément, sans propension au poissage, jusqu'à des taux de matières volatiles de 0,2 — 0,3 %, dans tout type de séchoir à bande (couche mince) ou à paniers (couche épaisse). Les temps de séchage sont de l'ordre de ceux des caoutchoucs de fonds de tasse.

La rigidité apparente du mélange-maitre interdit de presser les granulés de manière aussi forte que le caoutchouc ordinaire (50 kg/cm<sup>2</sup> environ) : le matériau serait trop compacté et difficile à trancher ou à travailler directement. On peut donc soit l'emballer en sacs plastique sous forme de granulés, soit le presser modérément en balles de 20 — 25 kg.

#### PREPARATIONS INDUSTRIELLES/COUT ETUDES DE FORMULATION/PROMOTION

Une installation de production-pilote a été montée près d'Abidjan, dont la capacité est de 100 t/an de mélange-maitre. Les investissements nécessaires à la préparation des suspensions de fines d'argile sont très faibles, de l'ordre de 2 F CFA (0,04 FF) par kg de fines d'argile (installations de mesure et de contrôle comprises) ; ceux nécessaires au traitement des coagulum sont les mêmes que pour l'usinage du latex sous forme de granulés.

Le coût de l'argile dans le mélange-maitre est peu élevé, il ne dépasse pas la moitié de celui de la silice ultra-fine ou du noir de carbone. Le prix du mélange-maitre, est, bien entendu, composé par moitié du prix de la charge et par moitié du prix du caoutchouc de latex au cours du moment.

Des formules de mélange, mises en œuvre au laboratoire et pour certaines en usine, ont été étudiées pour divers articles : semelles dures et microcellulaires, bottes, bandes transporteuses, supports divers, pneumatiques de véhicules à deux roues, rechapage. Cette rapide étude de formulation a montré que le mélange-maitre à l'argile de Côte d'Ivoire convient parfaitement pour une gamme étendue d'applications à usage statique ou dynamique, seul ou en coupages avec d'autres charges diluantes ou renforçantes. **L'énergie nécessaire au malaxage et au mélangeage est réduite de 30 à 40 % par rapport à celle requise avec le caoutchouc ordinaire** et le même taux de charge incorporé sur malaxeur. Les frais de stockage, manutention, pesées, sont bien entendu diminués, comme pour tout mélange-maitre. Il faut noter, en outre, que la faible plasticité du mélange-maitre, obtenue très rapidement dans l'appareil de mélangeage, et son excellent collant, permettent d'incorporer des taux supplémentaires très élevés de charges renforçantes et diluantes, ce qui offre la possibilité de fabrication non seulement d'articles de très bonne qualité mais aussi d'articles de qualité convenable et très bon marché.

#### Références

- (1) B.A. DOGADKIN, L. SENATORSKAYA, V. GOUSIEVA, A. SOUSLIKOFF et P. ZEKHARTCHENKO, *Journal des Colloïdes*, XVIII, 528 (1956).
- (2) LE PAGE, Rapport de recherches, Ecole de l'IFC, non publié (mars 1960).
- (3) J. LE BRAS et I. PICCINI, *Bull. Soc. Chim. France* 17, 215 (1950).
- (4) J. LE BRAS et I. PICCINI, *Ind. Eng. Chim.* 381 ((1951)).
- (5) I. PICCINI, *Rev. Gén. Caout.* 28, 487, 570 (1951).
- (6) S.A.I.F.C., Brevet français n° 961, 294 (1950).
- (7) C. PINAZZI et R. CHERITAT, *Rev. Gén. Caout.* 33, 37 (1956).
- (8) C. PINAZZI et R. CHERITAT, *Rev. Gén. Caout.* 33, 1019 (1956).
- (9) J. VAN ALPHEN, *Rubb. Chem. Techn.* 30, 626 (1957).
- (10) R. CHERITAT, *Rev. Gén. Caout.* 36, 1027 (1959).
- (11) VO QUOC TUAN, Rapport de Recherches Ecole de l'IFC, non publié, (mars 1970).
- (12) G. HUART, Rapport de Recherches Ecole de l'IFC, non publié, (mars 1970).
- (13) I. SAGAJLO, *Proc. 3<sup>rd</sup> nd. Rubb. Techn. Conf.*, 610 (1954).
- (14) R.A. BUCHANAN, O.E. WEISLOGEL, C.R. RUSSELL et C.E. RIST, *I.E.C. Product Research and Development*, 7, 155, 2 (1968).
- (15) R.A. BUCHANAN, *Rubb. J.*, 28, oct. (1971).
- (16) U.S. Départ. Agric. Researchs, *Rubb. World*, vol. 168 n° 15, 33 (1973).
- (17) E.B. BACLEY et R. J. DENNENBERG, *Rubb. Age*, vol. 105, n° 6, 41 (1973).
- (18) P. COMPAGNON et M. LIPONSKI, *Rev. Gén. Caout.* 29, 272 (1952).
- (19) J.L.P. BILLION, *Kautschuk U. Gummi*, 199 (1954).
- (20) G.J. VAN AMERONGEN, *Industr. Eng. Chem.* 45, 377 et *Rubb. Chem. Techn.* 26, 862 (1973).
- (21) *Rubb. Research Institute of Malaya, Ref. Rubb. Res. Inst. Malaya* (1951).
- (22) A. VAN ROSSEN et J.A. PLAIZIER, *Rev. Gén. Caout.* 14, 19 (1937).
- (23) IRCI, Rapports 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> trimestre 1954, et IRCV, 4<sup>e</sup> trimestre 1955.
- (24) G. GIGER et M. LIPONSKI, *Rev. Gén. Caout.* 34, 473 (1957).
- (25) G. GIGER et P. FOURNIER, *Rev. Gén. Caout.* 34, 691 (1957).
- (26) M. LIPONSKI et VU. DINH DO, *Proced. Nat. Rub. Conf. Kuala Lumpur* (1960).
- (27) TANG VE, Rapport de Recherches Ecole de l'IFC, non publié, (mars 1963).

